

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1986

ТОМ LV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541 : 54.058 + 541.572

## РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

*Девятых Г. Г., Сенников П. Г., Яньков С. В.*

Рассмотрены различные аспекты влияния молекулярных комплексов на эффективность двухфазных методов очистки веществ (на примере лёгких неорганических гидридов элементов IIIa — VIIa групп). Обсуждены литературные данные последних 10 лет, относящиеся к экспериментальному и теоретическому изучению межмолекулярных взаимодействий в указанных системах. Кратко рассмотрены химические методы очистки гидридов, включающие образование прочных молекулярных комплексов.

Библиография — 172 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1233
II. Основные сведения из теории молекулярных комплексов . . . . .	1234
III. Двухфазные методы глубокой очистки и образование молекулярных комплексов . . . . .	1237
IV. Экспериментальные методы изучения молекулярных комплексов . . . . .	1241
V. Квантовохимические методы изучения молекулярных комплексов . . . . .	1243
VI. Потенциалы взаимодействия систем с молекулярными комплексами и результаты их изучения методами численного эксперимента . . . . .	1247
VII. Химические методы очистки и образование молекулярных комплексов . . . . .	1252
VIII. Заключение . . . . .	1253

### I. ВВЕДЕНИЕ

Высокочистые вещества содержат отдельные примеси на уровне  $10^{-4}$ — $10^{-8}\%$  и ниже при суммарном содержании примесей  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$  [1].

Методы глубокой очистки веществ основаны на различиях свойств примеси и очищаемого вещества, проявляющихся в свою очередь, как правило, через различия во взаимодействиях между частицами (атомами, молекулами, ионами) примесей и основного вещества [2]. Силы межчастичного взаимодействия делят на дальнодействующие (ван-дер-ваальсовы) и короткодействующие (химические или специфические) [3]. Методы очистки, в свою очередь, разделяют на физико-химические и химические — по типу взаимодействий, определяющих эффект разделения. Обе группы методов очистки интенсивно развиваются, и им посвящен ряд книг и обзоров (см. [2, 4] и приведенные там ссылки, а также [5—7]).

Важный случай взаимодействий, занимающих промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми и химическими, связан с образованием молекулярных комплексов [8]. Данным термином объединяют электронодонорноакцепторные (ЭДА) комплексы или комплексы с переносом заряда (КПЗ), а также комплексы с водородной связью (Н-комpleксы).

Образование молекулярных комплексов, происходящее на фоне неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий, оказывает влияние на эффективность процессов очистки; однако ранее этот вопрос в литературе практически не обсуждался. Цель настоящего обзора — рассмотреть некоторые аспекты процессов глубокой очистки, связанные с образованием молекулярных комплексов. Мы ограничимся рассмотрением лишь некоторых классов веществ и методов очистки. Преимущественно будут обсуждаться двухфазные методы — ректификация и, в меньшей степени, кристаллизация — теория которых в системах с неспецифическими взаимодействиями наиболее развита к настоящему времени [5, 7]. Значительной является роль различных по прочности молекулярных комплексов в экстракционных методах очистки. Однако ввиду относительно малой применимости этих методов для глубокой очистки, а также отсутствия строгих теорий для описания двухфазных равновесий в экстракционных системах [9, 10], в предлагаемом обзоре данная группа методов не рассматривается.

В качестве веществ, на примере которых прослеживается влияние образования молекулярных комплексов на эффективность глубокой очистки, выбраны летучие неорганические гидриды элементов III—VII групп. Причины такого выбора следующие. Летучие неорганические гидриды довольно широко используются для получения высокочистых элементов и структур на их основе [11, 12]. Однако несмотря на значительные успехи, достигнутые в их очистке [1, 12], удаление некоторых примесей (например воды) все еще представляет трудную задачу. Имеются основания полагать, что в ряде таких случаев возможно образование молекулярных комплексов гидридов — примесь, приводящее к снижению эффективности очистки. Наконец, слабые специфические и, главным образом, неспецифические межмолекулярные взаимодействия (ММВ) в системах на основе рассматриваемых гидридов к настоящему времени изучены хотя и недостаточно, но более полно, чем для других классов веществ, получаемых в высокочистом состоянии. Обзор включает сведения о неспецифических и слабых специфических взаимодействиях в летучих неорганических гидридах, полученные различными экспериментальными методами, а также с помощью квантовохимических расчетов и полуэмпирических оценок.

Следует отметить, что, несмотря на отмеченные ограничения, методика анализа роли молекулярных комплексов носит общий характер и может быть использована при рассмотрении других методов очистки и других систем.

## II. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Различным аспектам теории и практического использования молекулярных комплексов обоих типов (ЭДА и Н-комплексы) посвящено большое число работ. Достаточно указать важнейшие монографии и обзоры, опубликованные главным образом в последние 10 лет у нас в стране и за рубежом [13—20].

Теория молекулярных комплексов (обычно называемая в литературе теорией донорно-акцепторного взаимодействия) была развита в начале 50-х годов Малликеном применительно к системам, состоящим из молекул, одна из которых имеет низкий потенциал ионизации (электроно-донор Д), а другая — высокое значение сродства к электрону (электроноакцептор А). Природа взаимодействующих орбиталей молекул донора и акцептора положена в основу общепринятой классификации молекулярных комплексов [20].

Донорно-акцепторные взаимодействия в смысле классической теории Малликена тесно связаны с проблемой водородной связи. В Н-комплексах атом водорода играет роль мостика, который связывает атомы X и Y, обладающие, как правило, высокой электроотрицательностью: X—Н—Y. В случае органических молекул роль фрагмента Y может играть также π-электронная система.

Межмолекулярные взаимодействия в обоих типах молекулярных комплексов можно разделить на слабые ( $\Delta E = 0,1\text{--}1$  ккал/моль,  $R_{\text{да(НУ)}} = 0,30\text{--}0,35$  нм), средние ( $\Delta E = 5\text{--}15$  ккал/моль,  $R_{\text{да(НУ)}} = 0,27\text{--}0,30$  нм) и сильные ( $\Delta E = 20\text{--}60$  ккал/моль,  $R_{\text{да(НУ)}} = 0,22\text{--}0,25$  нм) [3, 21]. Таким образом, по величине энергии образования молекулярные комплексы, с одной стороны, примыкают к ван-дер-ваальсовым системам ( $\Delta E = 10^{-2}\text{--}10^{-1}$  ккал/моль,  $R = 0,30\text{--}0,40$  нм), а с другой — к химически связанным молекулам ( $\Delta E = 80\text{--}100$  ккал/моль,  $R = 0,10$  нм).

В табл. 1 приведен ряд типичных примесей в неочищенных летучих неорганических гидридах элементов IIIa—VIIa групп по данным [12]. Несмотря на то, что примесный состав гидридов зависит в значительной степени от способа синтеза, можно выделить две группы примесей в этих соединениях: неорганические, включая гидриды элементов-аналогов, высшие гидриды, некоторые газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) и органические — предельные, непредельные и ароматические углеводороды, а также углеводороды, имеющие гетероатомы с неподеленной электронной парой. Все это обуславливает сложный характер ММВ в рассматриваемых гидридах. Для высокочистых гидридов с содержанием большинства примесей на уровне  $10^{-5}\text{--}10^{-7}$  масс.% существенны главным образом слабые специфические взаимодействия типа гидрид — гидрид и гидрид — примесь. В исходных веществах с содержанием примесей от 0,5—1,0 до  $10^{-5}$  масс.% (табл. 1) вполне вероятным становится, кроме того, образование молекулярных комплексов примесь — примесь.

Как отмечено выше (гл. I), слабые специфические взаимодействия, приводящие к образованию молекулярных комплексов, действуют на фоне неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Поэтому обсудим более детально вклады в энергию взаимодействия пары молекул летучих неорганических гидридов от специфических и неспецифических взаимодействий.

Для количественной характеристики ван-дер-ваальсовых взаимодействий в летучих неорганических гидридах обычно используют известный потенциал Ленинград-Джонса. В силу приближенности модели численные значения параметров потенциала  $\varepsilon$  и  $\sigma$  зависят от набора свойств, по которым они определяются [3]. Поскольку ниже рассматриваются процессы очистки, основанные на фазовых равновесиях, целесообразно воспользоваться значениями  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , рассчитанными по давлению пара и плотности жидкости на линии равновесия жидкость — пар [5]. Необходимые для этого соотношения получены в [22]; в табл. 2 приведены найденные в этой работе значения  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для летучих неорганических гидридов. Видно, что значения  $\varepsilon$  для разных веществ изменяются преимущественно в интервале 400—800 ккал/моль,  $\sigma$  — в интервале 0,30—0,45 нм. Приведены эффективные величины, включающие также и вклад слабых специфических взаимодействий, в тех случаях, когда они имеются. При этом специфические взаимодействия, сравнительно мало влияя на величину  $\sigma$ , оказывают заметное влияние на значение параметра  $\varepsilon$ , характеризующего глубину потенциальной ямы.

Исходя из общих сведений о строении и природе химической связи в молекулах гидридов элементов IIIa—VIIa групп [11], можно предварительно обсудить их склонность к образованию молекулярных комплексов. Главная особенность гидридов — наличие атома водорода, связанного ковалентной связью с центральным атомом элемента. Поэтому при рассмотрении данных соединений следует прежде всего учесть склонность к образованию межмолекулярной водородной связи. Кроме того, гидриды бора и алюминия могут выступать в качестве сильных электроноакцепторов  $\sigma$ -типа в ЭДА-комплексах за счет вакантных  $p$ -орбиталей атомов B и Al.

Полярность связи в гидридах возрастает при переходе в периодах слева направо. В том же ряду должна возрастать способность этих соединений образовывать межмолекулярные П-связи. Напротив, в группах при переходе сверху вниз полярность связи уменьшается, и можно

Таблица 1

## Примесный состав летучих неорганических гидридов (масс.%) [12]

Гидрид	Примесь									
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	HCl
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	7·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>-1</sup>	—	—	3·10 <sup>-2</sup>	2,6·10 <sup>-2</sup>	—	1,4·10 <sup>-2</sup>	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	7,5·10 <sup>-4</sup>	0,74	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	3,5·10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	—	1,1·10 <sup>-1</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	—	1·10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	—	6,8·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	3,5·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	—	5·10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> Cl	1,9·10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> CHO	—	1,4·10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>4</sub>	1·10 <sup>-3</sup>	—	1,2	—	—	1,6·10 <sup>-1</sup>	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,5·10 <sup>-4</sup>	—	0,51	—	2,7·10 <sup>-2</sup>	4,6·10 <sup>-2</sup>	—	—	1,2·10 <sup>-2</sup>	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,5·10 <sup>-4</sup>	—	0,33	1·10 <sup>-3</sup>	—	4·10 <sup>-4</sup>	—	—	1,2·10 <sup>-2</sup>	7·10 <sup>-4</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	—	—	4,2·10 <sup>-2</sup>	5,2·10 <sup>-4</sup>	—	5,2·10 <sup>-2</sup>	3,6·10 <sup>-3</sup>	—	1,4·10 <sup>-2</sup>	9,6·10 <sup>-4</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	—	—	—	7·10 <sup>-2</sup>	—	—	—	1,7·10 <sup>-2</sup>	—	—
CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	8,6·10 <sup>-3</sup>	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	1,2·10 <sup>-3</sup>	—	—	1,2·10 <sup>-1</sup>
CS <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	1,2·10 <sup>-1</sup>	2,8·10 <sup>-2</sup>	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1·10 <sup>-2</sup>
AsH <sub>3</sub> +GeH <sub>4</sub>	—	4,5·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	4,3·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
PH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> S	—	6,8·10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	3,8·10 <sup>-1</sup>	7,3·10 <sup>-3</sup>	—	—	2,5·10 <sup>-2</sup>	3,6·10 <sup>-2</sup>	9·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-1</sup>	—
NH <sub>3</sub>	—	1,5·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
SiH <sub>4</sub>	—	—	1·10 <sup>-4</sup>	—	—	—	—	—	—	—
PH <sub>3</sub> *	—	—	1·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O*	—	—	1·2	—	5·10 <sup>-1</sup>	7·10 <sup>-1</sup>	8·10 <sup>-1</sup>	—	0,5	1,1
SiH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	—	2,5·10 <sup>-2</sup>	—	—	—	—	—	1,8·10 <sup>-4</sup>

\* Содержание воды в неочищенном HF достигает 8,4 масс.%.

Таблица 2

## Параметры потенциала Леннард-Джонса для летучих неорганических гидридов элементов IIIa—VIIa групп [22]

Вещество	$\alpha$ , кал/моль/ $\sigma$ , нм	Вещество	$\beta$ , кал/моль/ $\sigma$ , нм
$\text{CH}_4$	296/0,374	$\text{NH}_3$	723/0,330
$\text{SiH}_4$	443/0,398	$\text{PH}_3$	517/0,399
$\text{GeH}_4$	503/0,426	$\text{AsH}_3$	584/0,407
$\text{SnH}_4$	604/0,444	$\text{SbH}_3$	719/0,427
$\text{H}_2\text{O}$	882/0,305	$\text{HF}$	918/0,342
$\text{H}_2\text{S}$	614/0,372	$\text{HCl}$	471/0,352
$\text{H}_2\text{Se}$	666/0,388	$\text{HBr}$	588/0,375
$\text{H}_2\text{Te}$	767/0,426	$\text{HI}$	674/0,401

ожидать уменьшения протонодонорной способности гидридов 3—7 периодов. Элементы Va и VIa групп обладают неподеленными электронными парами, поэтому соответствующие гидриды, имея низкие потенциалы ионизации [23], помимо образования межмолекулярных Н-связей могут выступать и в качестве электронодоноров *n*-типа по отношению к неорганическим и органическим электроноакцепторам.

Сказанное иллюстрируют величины  $\varepsilon$ , приведенные в табл. 2. Систематическое уменьшение величины  $\varepsilon$  для гидридов элементов Va—VIIa групп при переходе снизу вверх, связанное с уменьшением вклада вандерваальсовых взаимодействий, нарушается для аммиака, воды и фтористого водорода за счет большого вклада в величину  $\varepsilon$  энергии водородной связи, который значительно превышает соответствующие значения для фосфина, сероводорода и хлористого водорода. В 3—5 периодах при переходе слева направо существенных изменений вклада Н-связей не наблюдается.

Ниже более подробно рассмотрены экспериментальные и теоретические данные о способности летучих неорганических гидридов элементов IIIa—VIIa групп образовывать молекулярные комплексы. При этом особое внимание будет уделяться системам, представленным в табл. 1, или родственным им.

### III. ДВУХФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ И ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Среди применяемых в настоящее время физико-химических методов глубокой очистки наибольшее распространение находят двухфазные дистилляционные и кристаллизационные методы. Различие составов равновесных фаз в них характеризуют коэффициентом распределения примеси:

$$K^{\text{пж}} = x_2^{\text{п}}/x_2^{\text{ж}}; \quad K^{\text{тж}} = x_2^{\text{т}}/x_2^{\text{ж}} \quad (1)$$

где  $x_2$  — концентрация примеси в паровой (п), жидкой (ж) или твердой (т) фазах (в мольных долях). Из условия равновесия фаз следует взаимосвязь коэффициентов распределения с химическими потенциалами примесей в равновесных фазах. Поэтому изучение влияния специфических взаимодействий на эффективность двухфазных методов очистки непосредственно связано с исследованием влияния их на термодинамические свойства разбавленных растворов. Обзор используемых для этого методов можно найти в [24], поэтому далее мы не обсуждаем их деталей. Заметим, что интересные данные по эффективности процессов очистки хлоридов ряда элементов, склонных к образованию комплексов, представлены в [25].

Прежде чем перейти к анализу влияния специфических взаимодействий, обсудим кратко характер двухфазных равновесий в разбавленных растворах с неспецифическими взаимодействиями. Статистико-термодинамическое описание фазовых равновесий в разбавленных растворах с неспецифическим взаимодействием молекул и основанные на нем методики расчета коэффициента распределения приведены в [5—7, 24]. Из

Таблица 3

Результаты расчета коэффициента распределения в системах на основе летучих неорганических гидридов при температурах их нормального кипения [6]

Система	$K_{\text{ид}}^{\text{ПЖ}} = p_{02}/p_{01}$	$K^{\text{ПЖ}}$	$K_{\text{эксп}}^{\text{ПЖ}}$	$\xi$
$\text{SiH}_4-\text{GeH}_4$	0,23	0,26	0,26	1,00
$\text{SiH}_4-\text{PH}_3$	0,22	0,26	0,23	1,01
$\text{SiH}_4-\text{AsH}_3$	0,05	0,075	0,078	1,00
$\text{SiH}_4-\text{H}_2\text{S}$	0,02	0,076	0,093	0,99
$\text{SiH}_4-\text{B}_2\text{H}_6$	0,28	0,26	0,73	0,95
$\text{SiH}_4-\text{HCl}$	0,17	0,35	0,35	1,00
$\text{SiH}_4-\text{C}_2\text{H}_4$	0,60	0,63	0,76	0,99
$\text{SiH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$	0,23	0,46	0,26	1,03
$\text{SiH}_4-\text{C}_3\text{H}_8$	0,009	0,013	0,03	0,97
$\text{GeH}_4-\text{SiH}_4$	2,92	3,11	2,52	1,01
$\text{GeH}_4-\text{AsH}_3$	0,27	0,33	0,38	0,99
$\text{GeH}_4-\text{H}_2\text{S}$	0,18	0,32	0,31	1,00
$\text{GeH}_4-\text{C}_2\text{H}_4$	2,26	2,09	2,23	1,00
$\text{GeH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$	1,01	1,62	1,21	1,02
$\text{GeH}_4-\text{C}_3\text{H}_8$	0,071	0,082	0,084	1,00
$\text{PH}_3-\text{AsH}_3$	0,29	0,30	0,68	0,96
$\text{AsH}_3-\text{PH}_3$	2,57	2,83	3,03	1,00

Примечания:  $p_{01}$  и  $p_{02}$  — давления насыщенного пара чистых основного и примесного компонентов; значения параметра  $\xi$  в (3) найдены по (2) с использованием экспериментальных значений коэффициента распределения  $K_{\text{эксп}}^{\text{ПЖ}}$ .

числа этих методов выберем основанный на теории конформных растворов — как простой и вместе с тем достаточно точный [26, 27]. В рамках этого метода для раствора, взаимодействие между молекулами которого описывается потенциалом Леннард-Джонса, в приближении идеальности паровой фазы найдено выражение для коэффициента распределения жидкость—пар [27, 28]. Здесь укажем лишь величины, от которых зависит коэффициент распределения:

$$K^{\text{ПЖ}} = f \left( \frac{kT}{\varepsilon_{11}}, \frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{11}}, \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right) \quad (2)$$

где  $T$  — температура.

Параметры потенциала взаимодействия частиц примеси и основы определяются равенствами:

$$\sigma_{21} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2; \quad \varepsilon_{21} = \xi (\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/2} \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{ii}$ ,  $\sigma_{ii}$  — параметры, характеризующие взаимодействие частиц основного ( $i=1$ ) и примесного ( $i=2$ ) компонентов. Параметр  $\xi$  в комбинационных правилах Лорентца — Бертало (3) для растворов с неспецифическими взаимодействиями обычно принимают равным единице.

В табл. 3 результаты расчетов коэффициентов распределения, найденные по формуле (2) для ряда систем, в которых специфические взаимодействия отсутствуют или слабы, сопоставлены с экспериментальными данными. Расчеты коэффициента распределения с использованием потенциала Леннард-Джонса при значении  $\xi=1$  в большинстве случаев правильно передают характер отклонений от закона Рауля и, следовательно, этот потенциал можно рассматривать для данного случая в качестве удовлетворительного эффективного потенциала. Отклонения величины  $\xi$ , найденной по величинам  $K_{\text{эксп}}^{\text{ПЖ}}$ , от единицы относительно невелики, что подтверждает отсутствие заметных донорно-акцепторных взаимодействий между компонентами изученных растворов. Значения  $\xi \leq 0,97$ , по-видимому, являются следствием неточности использованных значений экспериментального коэффициента распределения.

Донорно-акцепторные взаимодействия делают более сложным характер фазовых равновесий. В растворах, компоненты которых образуют молекулярные комплексы, относительно часто возникают азеотропы. При этом оценка коэффициента распределения по закону Рауля может

привести к качественно неправильному результату, а именно, к неверному указанию фазы, в которой концентрируется примесь.

Анализ влияния специфических взаимодействий на величины коэффициентов распределения возможен двумя способами. В первом из них потенциал взаимодействия, в той или иной форме учитывающий специфические составляющие, непосредственно связывается с коэффициентом распределения. Во втором в явном виде учитывается наличие различных комплексов, ассоциатов, образующихся вследствие специфических взаимодействий, и в выражения для коэффициента распределения вводится константа равновесия процесса комплексообразования.

В рамках первого подхода основные следствия, к которым приводит существование специфических взаимодействий, непосредственно вытекают из соотношений (2), (3) при выделении в значении глубины потенциальной ямы  $\varepsilon_{ij}$  неспецифической  $\varepsilon_{ij}^0$  и специфической  $\delta\varepsilon_{ij}$  составляющих:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + \delta\varepsilon_{ij}; \quad \varepsilon_{ij}^0 = (\varepsilon_{ii}^0 \varepsilon_{jj}^0)^{1/2} \quad (4)$$

(о выделении этих составляющих смотри также гл. VI). Из формул (4) и (5) следует, что

$$\xi = \frac{\varepsilon_{21}^0 + \delta\varepsilon_{21}}{[\varepsilon_{11}^0 \varepsilon_{22}^0 + (\varepsilon_{11}^0 \delta\varepsilon_{22} + \varepsilon_{22}^0 \delta\varepsilon_{11} + \delta\varepsilon_{11} \delta\varepsilon_{22})]^{1/2}} \quad (5)$$

При  $\delta\varepsilon_{ij}=0$  имеем  $\xi=1$ . Относительно меньший вклад специфических взаимодействий в  $\varepsilon_{21}$  ведет к значениям  $\xi < 1$ , а увеличение вклада  $\delta\varepsilon_{21}$  (или уменьшение  $\delta\varepsilon_{ii}$ ) ведет к неравенству  $\xi > 1$ . Из формулы (3) следует, что уменьшение  $\xi$  приводит к увеличению значения  $K_{\text{пж}}$  и может возникнуть положительный азеотроп, а увеличение  $\xi$ , напротив, уменьшает  $K_{\text{пж}}$  и ведет к появлению отрицательного азеотропа.

Отметим специальный случай, когда специфические взаимодействия приводят к качественным (с точки зрения знака  $\ln K_{\text{пж}}$ ) отклонениям от закона Рауля. Если температура кипения примесного компонента выше, чем для основного, то такие качественные отклонения ( $K_{\text{ид}}^{\text{пж}} < 1$ ,  $K_{\text{эксп}}^{\text{пж}} > 1$ ) возникают при  $\xi < 1$  (например, если  $\delta\varepsilon_{11}=\delta\varepsilon_{21}=0$  и  $\delta\varepsilon_{22} \neq 0$ ). Если температура кипения примесного компонента ниже, чем основного компонента, то качественные отклонения ( $K_{\text{ид}}^{\text{пж}} > 1$ ,  $K_{\text{эксп}}^{\text{пж}} < 1$ ) возникают при  $\xi > 1$  (например, если  $\delta\varepsilon_{11}=\delta\varepsilon_{22}=0$  и  $\delta\varepsilon_{21} \neq 0$ ).

Количественная оценка коэффициентов распределения примесей в растворах, взаимодействия в которых имеют специфическую составляющую  $\delta\varepsilon_{ii}$ , на основе методов [5—7] для растворов с неспецифическими взаимодействиями, возможна лишь в случае малого вклада специфической составляющей:  $\delta\varepsilon_{ii} \leq 0,1 \varepsilon_{ii}$ . В остальных случаях для количественных оценок необходимы более строгие модели потенциалов взаимодействия примеси — основа и основа — основа (см. гл. VI).

Рассмотрим далее свойства разбавленных растворов со специфическими взаимодействиями, учитывая явно, через константы равновесия, процессы образования молекулярных комплексов. При достаточно большой энергии образования комплексов примесь — примесь и примесь — основное вещество, когда время их жизни становится больше характерного времени тепловых движений в жидкости  $\tau \sim 10^{-12}$  с, имеет смысл говорить о комплексах, как о различных молекулярных формах примеси.

Представим процесс образования молекулярного комплекса уравнением



где А — основной компонент, В — примесь. Введем константы равновесия реакций комплексообразования в паровой  $K_{\text{п}}$  и жидкой  $K_{\text{ж}}$  фазах

$$K_{\text{п,ж}} = \frac{[A_i B_j]_{\text{п,ж}}}{[A]_{\text{п,ж}}^i [B]_{\text{п,ж}}^j} \quad (7)$$

и коэффициенты распределения примеси в мономерной и ассоциативной

формах

$$K_m^{\text{пж}} = \frac{[B]_n}{[B]_j}; \quad K_{\text{асс}}^{\text{пж}} = \frac{[A_i B_j]_n}{[A_i B_j]_j} \quad (8)$$

Обобщенный коэффициент распределения примеси [29, 30] (ср. (2)):

$$K^{\text{пж}} = \frac{[B]_n + i[A_i B_j]_n}{[B]_j + i[A_i B_j]_j} \quad (9)$$

характеризует равновесное распределение примеси В, независимо от ее конкретной молекулярной формы.

Рассмотрим соотношение (9) для двух частных случаев: образования димеров примесь — основа и примесь — примесь. В первом случае из формулы (9) получаем два эквивалентных соотношения:

$$K^{\text{пж}} = \frac{1 + K_n}{1 + K_j} K_m^{\text{пж}}; \quad K^{\text{пж}} = \frac{(1 + K_n) K_j}{(1 + K_j) K_n} K_{\text{асс}}^{\text{пж}} \quad (10)$$

Из выражений (10) следует, что  $K^{\text{пж}}$  принимает промежуточные между  $K_m^{\text{пж}}$  и  $K_{\text{асс}}^{\text{пж}}$  значения. При  $K_n, K_j \ll 1$  имеем  $K^{\text{пж}} \approx K_m^{\text{пж}}$ , а при  $K_n, K_j \gg 1$  имеем  $K^{\text{пж}} = K_{\text{асс}}^{\text{пж}}$ . Аналогичным образом только к перенормировке величины  $K^{\text{пж}}$  сводятся случаи  $K_n \gg K_j$  и  $K_n \ll K_j$ .

Более интересные следствия вытекают из формулы (9) в случае образования димеров типа примесь — примесь:

$$K^{\text{пж}} = K_m^{\text{пж}} \frac{1 + 2K_n K_m^{\text{пж}} [B]_j}{1 + 2K_j [B]_n} \quad (11)$$

В этом случае  $K^{\text{пж}}$  оказывается зависящим от концентрации. При отсутствии специфических взаимодействий коэффициент распределения перестает зависеть от концентрации при  $[B]_j \leq 10^{-2}$  [24]. Из формулы (11) следует, что при больших значениях констант равновесия процесса комплексообразования концентрационная зависимость может наблюдаться и при более низких концентрациях. Из (11) следует также, что  $K^{\text{пж}} = K_m^{\text{пж}}$  при  $[B]_j \rightarrow 0$  в соответствии со смещением равновесия процесса димеризации в сторону образования мономеров при уменьшении содержания примеси. Учитывая, что обычно  $K_n \ll 1$  и  $K_m^{\text{пж}} \sim 1$ , получаем из (11), что для существования концентрационной зависимости в области  $[B]_j \sim 10^{-3}$  необходимо  $K_j \sim 5 \cdot 10^2$ .

Количественные оценки доли примесей в различных молекулярных формах предполагают наличие методов расчета констант равновесия в жидкой фазе. В основу таких расчетов могут быть положены результаты работы [31], где даны строгие статистико-термодинамические выражения для величин  $K_j$  (см. также обзор [32]).

Возможность значительных отклонений от законов идеальных растворов, возникновение различных молекулярных форм примесей существенно влияют на поведение примесей в процессе очистки и, следовательно, их изучение представляет важную для практики глубокой очистки веществ задачу. Из сказанного следует также, что основной вопрос, который необходимо выяснить — образуются ли в данной системе молекулярные комплексы и, если да, то какова их устойчивость.

Учитывая, что в настоящее время нет единой теории, с помощью которой можно было бы надежно предсказывать факт комплексообразования по донорно-акцепторному типу (включая Н-комплексы), получить ответ на поставленный вопрос можно, предпринимая: 1) экспериментальное изучение комплексообразования в реальных условиях данного способа очистки, или, если это затруднено, в модельных условиях с последующей экстраполяцией полученных результатов на реальные; 2) теоретический (квантовохимический) расчет в том или ином приближении энергии образования комплекса (энергий взаимодействия комплексообразующих молекул) и других его термодинамических параметров.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Для изучения молекулярных комплексов используется практически весь арсенал современных физико-химических методов. Исчерпывающие обзоры, посвященные этим вопросам, можно найти в [13—16, 18, 20]. Наибольший интерес представляет информация о слабых ЭДА и Н-комплексах. Поэтому в настоящее время большинство работ в области экспериментального изучения молекулярных комплексов ведется в направлении повышения чувствительности известных методов за счет как внедрения достижений новой техники, так и совершенствования методик исследования. Молекулярные комплексы изучают во всех агрегатных состояниях. Учитывая экзотермичность реакций их образования, а также то, что эти реакции протекают с уменьшением числа молей, наиболее значительных результатов следует ожидать от применения низких температур и/или высокого давления.

В целом, все методы исследования молекулярных комплексов можно условно разбить на две большие группы — спектроскопические (практически во всех областях электромагнитного спектра) и неспектроскопические (калориметрия, хроматография, измерение дипольных моментов, вторых вириальных коэффициентов и т. п.).

Рассмотрим несколько подробнее первую группу методов. Традиционным способом изучения ЭДА-комплексов различной прочности является электронная спектроскопия в УФ или видимой области, с помощью которой регистрируют полосы перехода с переносом заряда (ППЗ). Используя спектральные характеристики полос ППЗ, определяют термодинамические характеристики ЭДА-комплексов, как правило, в жидкой или паровой фазах (обширная сводка таких данных приведена, например, в обзорах [14, 15, 23, 68], главным образом, для органических соединений). Данным методом изучались некоторые комплексы сероводорода [34]. Он может быть использован, очевидно, и для других систем на основе гидридов, имеющих неподеленную электронную пару (*n*-доноры).

Применение колебательной спектроскопии для изучения ЭДА-комплексов наиболее эффективно в случае прочных донорно-акцепторных связей, поскольку только тогда соответствующие межмолекулярные колебания вполне характеристичны. Особенно перспективна в этом отношении длинноволновая ИК-спектроскопия [35]. С другой стороны, ИК-спектроскопия продолжает оставаться главным источником информации о водородной связи в различных по прочности Н-комплексах, о чем свидетельствуют обзорные работы последних лет [18, 20, 36]. Измерение спектральных характеристик полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{ХН}}$  (ее смещение в длинноволновую область и увеличение интенсивности при образовании комплекса) позволяет получать ценную информацию о природе водородной связи и термодинамических характеристиках Н-комплексов в жидкой или паровой фазе.

Экспериментальных работ, посвященных изучению Н-комплексов, образуемых летучими неорганическими гидридами элементов IIIA—VIIA группы в растворе или паровой фазе, известно сравнительно мало (см. далее табл. 5). Исключением является вода (хотя и в данном случае основное внимание уделяется ассоциатам  $(\text{H}_2\text{O})_n$  [37—39]), и, отчасти, аммиак и галогенводороды [40, 41]. Спектроскопическое изучение межмолекулярных взаимодействий в подобных системах встречает определенные трудности. Действительно, большинство комплексов на основе рассматриваемых гидридов относятся к числу очень слабых (см. гл. V). В то же время в таких системах, как  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3-\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  при больших концентрациях компонентов в растворе полярного вещества или даже газовой фазе возможно образование протонированных частиц (ионных пар) [42]. Можно ожидать, однако, что в разбавленных растворах на основе одного из названных компонентов характер ММВ в тех же системах будет иным.

Таблица 4

Значение частот основных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в свободном и связанном в комплекс состояниях [50—52, 54—56] (в скобках указан тип матрицы)

Тип колебаний	$\text{H}_2\text{O}$ (мономер)				Комплекс $\text{H}_2\text{O}-\text{X}$				
	(Ar)	(N <sub>2</sub> )	X=CH <sub>3</sub> - <sub>2</sub> O (Ar)	X=HCl (Ar)	X=H <sub>2</sub> S (N <sub>2</sub> )	X=H <sub>2</sub> O (Ar)	X=CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	X=Cl <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	X=NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )
$\nu_1$	3638	3634	3506	3631	3628	3575	3632	3631	3414—3374
$\Delta\nu_1$	—	—	132	7	6	63	2	7	240 (ср.)
$\nu_2$	1589	1597	1615	1590	1597	1611	1598	1597	—
$\nu_3$	3734	3728	3706	—	3719	3710	3725	3726	3697
$\Delta\nu_3$	—	—	28	—	9	24	2	8	31

Большие возможности для изучения Н-комплексов обоих типов (без переноса и с переносом протона) открыл метод ИК-спектроскопии в низкотемпературных матрицах азота и благородных газов. В настоящее время данный метод используется во многих лабораториях (см. обзоры [43, 44]). К сожалению, Н-комплексы летучих неорганических гидридов данным методом изучены недостаточно. В работе [45] приведена сводка данных по частотам валентных колебаний  $\nu_{\text{H}\text{Hal}}$  и относительным частотным сдвигам  $-\Delta\nu/\nu$  в спектрах Н-комплексов галогеноводородов с молекулами ряда веществ — потенциальными примесями в этих соединениях (см. табл. 1). Предпринимались попытки установить корреляционные соотношения между молекулярными характеристиками, отражающими особенности электронного строения молекул-партнеров, и свойствами Н-комплексов [41, 45, 46]. Наиболее часто при этом используется протоноакцепторная (электронодонорная) способность основания ПА, определяемая различными способами. Хотя в целом относительный частотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{H}\text{Hal}}$  в комплексе возрастает по абсолютной величине с ростом ПА, какая-либо простая зависимость между этими величинами отсутствует. Следует отметить довольно высокую прочность Н-связей галогеноводородов с молекулами, содержащими атомы с неподеленными электронными парами (вода, диметиловый эфир и др.).

Изучение ММВ в системах на основе воды методом ИК-спектроскопии в низкотемпературных матрицах имеет большое значение потому, что, как видно из данных табл. 1, вода — постоянная и, как уже отмечалось, наиболее трудно удалимая примесь во всех летучих неорганических гидридах, а также многих других летучих соединениях (например, хлоридах элементов IIIa—Va групп [47]). Исследовать такие комплексы с помощью обычных ИК-спектроскопических методов довольно сложно. С другой стороны, известно пока сравнительно мало работ и в матрично-изолированном варианте. При этом большая часть из них посвящена димерам  $(\text{H}_2\text{O})_2$  и полимерам  $(\text{H}_2\text{O})_n$  (см. обзор [48], а также [49, 53]).

В табл. 4 приведены значения частот валентных ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) и деформационных ( $\nu_2$ ) колебаний связи О—Н в молекуле воды — свободной и связанной с некоторыми протоноакцепторами (аргоновая матрица). Как и для валентных колебаний связи Н—Hal, наблюдается общее уменьшение значений  $\nu_1$  и  $\nu_3$  при комплексообразовании по сравнению с мономерной водой, причем величина частотного сдвига  $\Delta\nu$  характеризует в определенном смысле прочность образующихся Н-комплексов. По этому признаку сила Н-связей в матрично-изолированных водных системах изменяется в ряду:



Из числа систем, представляющих интерес в рамках настоящего обзора, укажем на данные о комплексах, образуемых сероводородом и аммиаком, также полученные с помощью техники матричной изоляции [53, 54, 56—60].

Основным недостатком метода матричной изоляции является то, что в жесткой матрице исследуемые системы находятся в неравновесном

состоянии, что делает невозможным экспериментальное определение термодинамических функций комплекса. Альтернативным методом исследования является ИК-криоспектроскопия, где в качестве растворителей применяются жидкие благородные газы, обладающие высокой прозрачностью [61—64]. Имея в виду изучение состояния примесей в неорганических гидридах и других подобных соединениях, которые характеризуются простым молекулярным строением сжижаются при низких температурах, можно, вероятно, использовать в качестве растворителей сами эти соединения, при температуре, близкой к температуре кипения (при условии прозрачности в данной спектральной области).

Важная информация о структурных, электрических, а в некоторых случаях энергетических характеристиках слабых молекулярных комплексов простых молекул в газовой фазе при низком давлении может быть получена с помощью различных вариантов вращательной спектроскопии, развитых в последнее десятилетие: микроволновой спектроскопии со штарковской модуляцией; электронно-резонансной спектроскопии в молекулярных пучках; импульсной микроволновой фурье-спектроскопии в сверхзвуковом пучке газа при его адабатическом расширении из сосуда с большим давлением [65—67]. С помощью названных методов изучен ряд систем с участием гидридов элементов Va—VIIa групп и молекул — потенциальных примесей, (см., например, [65, 68]).

В неспектроскопических методах изучения молекулярных комплексов, в отличие от спектроскопических, термодинамические параметры комплексов определяются на основе измерения таких свойств раствора, которые зависят только от числа частиц в нем, но не от физических параметров частиц различного вида. Важнейшим представителем этой группы методов является газожидкостная хроматография [69, 70]. Ее преимуществом является прямое определение констант равновесия по объемам удерживания без более сложного измерения концентраций веществ в двух фазах, а также возможность работы со столь малыми концентрациями, при которых справедливы законы разбавленных растворов. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении состояния примесей в высокочистых летучих веществах, для количественного анализа которых газохроматографический метод применяется давно и успешно [71].

Даже из приведенного выше краткого рассмотрения некоторых физических методов изучения молекулярных комплексов ясно, что по-прежнему актуальна задача идентификации и определения термодинамики как слабых ЭДА и Н-комплексов, так и комплексов, образующихся при большом избытке одного из компонентов (в разбавленном растворе) или при эквивалентном соотношении компонентов при низкой температуре ( $\text{NH}_3\text{--HCl}$ ,  $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  и т. п.).

В то же время, первичную информацию об энергетике и структуре таких комплексов можно получить и из квантовохимических расчетов. Число работ в этой области, в том числе посвященных рассмотрению комплексов, образуемых летучими гидридами элементов III—VIIa групп, непрерывно увеличивается. Некоторые из них будут рассмотрены в следующей главе.

## V. КВАНТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Необходимость привлечения современных методов квантовой химии для решения обсуждаемых в обзоре вопросов, связанных с теорией и практикой глубокой очистки, определяется, на наш взгляд, следующим. Во-первых, после установления примесного состава очищаемого вещества следует количественно оценить возможность специфического взаимодействия молекул примесей с молекулами основного вещества, а в случае значительного содержания отдельных примесей — и взаимодействий примесь — примесь. С помощью известных в настоящее время расчетных методов получить информацию по крайней мере об относитель-

ной стабильности возможных ассоциатов зачастую проще, чем обращаясь к эксперименту. При этом надо помнить, однако, что найденный результат будет относиться к изолированной молекуле комплекса без учета энергии сольватации.

Во-вторых, одной из главных задач теории глубокой очистки является разработка надежных методов расчета коэффициента распределения примеси для двухфазных методов очистки. В большинстве случаев увеличение точности расчетов коэффициента распределения требует в первую очередь уточнения потенциалов взаимодействия. В настоящее время квантовая химия уже позволяет рассчитывать такие потенциалы. Квантовохимические потенциалы взаимодействия могут быть использованы для априорных оценок и других величин, характеризующих процесс получения высокочистого вещества: растворимости, коэффициента диффузии, скоростей поступления примесей из материала аппаратуры в очищаемое вещество.

Наиболее надежные данные об энергетике и геометрии молекулярных комплексов (ЭДА и Н-связанных) получают из неэмпирических (*ab initio*) расчетов методом молекулярных орбиталей (МО) в приближении самосогласованного поля (ССП). Современное состояние различных вариантов таких расчетов изложено, в частности, в обзорах [15, 20, 72–74]. В данном разделе коротко остановимся на основных идеях метода и обсудим имеющиеся в литературе данные по стабильности некоторых из перечисленных в табл. 1 двухкомпонентных систем со слабыми специфическими взаимодействиями. Вопросы, связанные с построением квантовохимических потенциалов ММВ, в силу их особой важности для рассматриваемых в обзоре задач специально обсуждаются в следующем разделе.

В рамках приближения МО ССП молекулярный комплекс рассматривается как супермолекула, энергия образования которой (энергия ММВ) равна разности между полной энергией комплекса  $E_{\text{да}}$  и energиями компонентов  $E_{\text{д}}$  и  $E_{\text{а}}$ :

$$\Delta E = E_{\text{да}} - E_{\text{д}} - E_{\text{а}}$$

Точность неэмпирических расчетов  $\Delta E$  зависит прежде всего от числа базисных атомных орбиталей (АО), используемых для построения МО. Расшифровку используемых ниже общепринятых обозначений различных базисов можно найти, например, в [74]. В приближении ССП не учитывается скоррелированность движения электронов в каждый момент времени, вследствие которого электроны на отдельных орбиталях «стремятся» находиться как можно дальше друг от друга. Соответствующая этому процессу энергия корреляции  $\Delta E^{\text{корр}}$  составляет небольшую долю полной энергии  $\Delta E$ , однако учет ее важен при строгих расчетах прочности комплексов. Например, для димера  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\Delta E = -4,5$  ккал/моль, а вклад энергии корреляции равен  $-1,1$  ккал/моль [75]. На практике учет  $\Delta E^{\text{корр}}$  сводится к вычислению дисперсионной энергии с использованием либо теории возмущений [76], либо мультипольного разложения, коэффициенты в котором определяют исходя из экспериментальных данных о поляризуемости молекул [77]. Альтернативный способ учета энергии корреляции дает метод конфигурационного взаимодействия (КВ) [75, 78]. Следует отметить, что даже при использовании минимального базиса без учета энергии корреляции неэмпирические расчеты обычно проводятся для молекул, содержащих сравнительно небольшое число атомов (10–15), принадлежащих второму и третьему периодам.

Для более сложных молекул и комплексов широко используются полумпирические методы, основанные, как правило, на пренебрежении дифференциальным перекрыванием орбиталей и использующие уравнения ССП (методы ППДП, ЧПДП и др.) [79]. Данные методы значительно менее трудоемки и, следовательно, более доступны. Однако эти методы для молекулярных комплексов приводят к систематическим завышениям (в несколько раз) абсолютных значений энергии ММВ. Об-

Таблица 5

**Энергия водородных связей (ккал/моль) для гидридов элементов 2-го и 3-го периодов по данным неэмпирических квантовохимических расчетов [85—87] \***

Электроно-донор	Протонодонор					
	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	HF	HCl
NH <sub>3</sub>	4,3 (4,5±0,4) [88]	1,2	8,9	4,4	16,3	10,8 (15,2±0,3) [89] 4,3
PH <sub>3</sub>	2,2	0,8	4,0	2,1	6,9	8,2
H <sub>2</sub> O	4,1	1,1	8,1 (5,1) [91]; (6±3) [90]	3,8	13,4	
H <sub>2</sub> S	2,1	0,6	3,9	1,8 (1,7±0,3) [92]	5,8	3,5
HF	3,6	1,0	5,4	2,5	5,8 (5—7) [93]	4,6
HCl	1,6	0,4	2,5	1,1	3,4	2,0
H <sub>2</sub> CO	1,4	0,2	3,4	0,6	6,2	5,3

\* В скобках приведены экспериментальные значения энергии комплексов (ИК-спектроскопия).

зор результатов по применению данных методов к расчету энергии и геометрии ЭДА и Н-комплексов можно найти в работах [74, 80]. Отметим, что в последнее время были предложены интересные схемы параметризации известных вариантов методов ППДП и ЧПДП, позволяющие получать различные геометрические и энергетические характеристики комплексов, содержащих водородные связи типа O—H…O, O—H…N и N—H…O [81, 82]. Полуэмпирические методы полезны для оценки относительных характеристик ММВ в ряду структурно-родственных молекуларных комплексов. Так, можно достаточно быстро получить информацию об относительной стабильности практических всех димеров гидрид — примесь и примесь — примесь, приведенных в табл. 1.

Обсудим более подробно данные неэмпирических расчетов комплексообразующей способности молекул гидридов элементов 2-го и 3-го периодов, представленных в табл. 1, как по отношению друг к другу (димеры), так и по отношению к некоторым неорганическим и органическим молекулам (гетеродимеры). Подробные расчеты выполнялись для комплексов с участием BH<sub>3</sub>, AlH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, HF, HCl. Данные, относящиеся к квантовохимическому описанию ММВ силана, нам не известны, хотя в ряде работ (например [83, 84]) приводятся детальные расчеты структуры и свойств молекулы SiH<sub>4</sub> неэмпирическими методами.

Как уже отмечалось, основная задача этого раздела обзора заключается в сравнительном анализе стабильности слабых комплексов некоторых гидридов, т. е. сравнении энергии ММВ, найденной в идентичных условиях. С этой точки зрения особенно интересны данные для ~40 димеров и гетеродимеров, полученные в ограниченном базисе 4-31G в [85—87] (табл. 5). Видно, что результаты этих расчетов неплохо согласуются с экспериментом (метод ИК-спектроскопии в газовой фазе). По оценкам авторов [86], приведенные в табл. 5 данные в целом всегда несколько завышены (от 5 до 50%) по сравнению с экспериментом и лучшими неэмпирическими результатами, причем, чем прочнее комплекс, тем выше ошибка. Тем не менее из этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Все рассматриваемые гидриды склонны к самоассоциации за счет малой или средней энергии Н-связи.

2. Склонность к образованию димеров падает в ряду H<sub>2</sub>O>HF>>NH<sub>3</sub>>HCl>H<sub>2</sub>S>PH<sub>3</sub>. Энергия водородной связи изменяется от —16,3 ккал/моль для HF—NH<sub>3</sub> до —0,4 ккал/моль у PH<sub>3</sub>—HCl. Наиболее сильные связи образуются с участием фтористого водорода и хлористого водорода как протонодоноров.

3. Протоноакцепторная способность резко падает при переходе от гидридов второго периода к гидридам третьего периода.

4. В гетеродимерах гидридов элементов второго периода аммиак проявляет электронодонорные свойства по отношению к воде и фтористому водороду; вода является электронодонором только по отношению к HF. В гетеродимерах гидридов третьего периода гидрид элемента группы с меньшим номером является электронодонором по отношению к гидриду элемента следующей группы. Для гетеродимеров гидридов элементов второго и третьего периодов справедливо следующее: HCl является протонодонором по отношению к NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и HF; H<sub>2</sub>S — протонодонор по отношению к NH<sub>3</sub>, но электронодонор в комплексе HF. При взаимодействии с H<sub>2</sub>O сероводород проявляет в равной степени как электроно-, так и протонодонорные свойства. Наконец, PH<sub>3</sub> образует слабые комплексы с аммиаком, водой и фтористым водородом, в которых он является электронодонором.

5. Наиболее прочные комплексы с остальными гидридами образуют HF, H<sub>2</sub>O и HCl.

6. Судя по вычисленным значениям энергии H-связи, практически во всех перечисленных гидридах по крайней мере часть примесной воды должна находиться в связанном состоянии, причем в ряду HF>>NH<sub>3</sub>>HCl>H<sub>2</sub>S≈PH<sub>3</sub> вероятность образования молекулярных комплексов вода — гидрид уменьшается.

С точки зрения относительной роли специфических взаимодействий представляет интерес сравнение величин энергий димеров (табл. 5) с эффективными энергиями в парных взаимодействий (табл. 2). Различия этих величин для одного и того же вещества связаны с двумя факторами: во-первых, величина  $\epsilon$  включает вклад водородных связей, усредненный по всем ближайшим соседям, а не только по тем, которые образуют связи; во-вторых, средняя энергия водородной связи в конденсированной фазе ниже по абсолютной величине, чем энергия связи в газовой фазе. Поэтому величины  $\epsilon$  в табл. 2 ниже значений энергии, приведенных в табл. 5, для систем с большой энергией водородной связи и сближаются для систем с малой энергией связи. Это сопоставление для систем, данные по которым приведены в обеих таблицах, показывает, что роль водородной связи минимальна для фосфина и максимальна для воды.

Расчеты энергетики молекулярных комплексов некоторых гидридов с диоксидом и оксидом углерода, азотом, фтором, диоксидом серы приведены в работах [94—100].

Для оценки эффективности глубокой очистки таких сильно полярных гидридов, как вода и аммиак, важно иметь сведения о ММВ в комплексах с ионами элементов Ia и IIa групп, а также молекулами галогенидов этих элементов. Данные о таких комплексах можно найти в работах [101—105]; их энергия стабилизации составляет несколько десятков ккал/моль.

В работах [106—109] неэмпирическим методом в расширенном базисе было впервые показано, что многие из рассматриваемых в обзоре гидридов образуют ЭДА-комpleксы с нейтральными атомами металлов Ia — IIIa групп, причем последние выступают в роли электроноакцепторов. Образование такого рода ассоциатов, по-видимому, следует принимать во внимание при рассмотрении а) загрязняющего действия аппаратуры (взаимодействие гидрид — поверхность); б) состояния взвешенных частиц в гидридах; в) процессов получения высокочистых элементов в результате термического или фотохимического разложения летучих гидридов.

Приведенные выше результаты неэмпирических квантовохимических расчетов димеров и гетеродимеров на основе некоторых летучих гидридов позволяют судить об их стабильности в смысле энергии ММВ в идеально-газовом состоянии. Однако для теории глубокой очистки не менее важной является информация о способности таких комплексов диссоциировать при температуре проведения процесса разделения, характеризуемой свободной энергией Гиббса. Процессы комплексообразования, описываемые уравнением (6), как правило, сопровождаются уменьше-

нием энтропии. Поэтому для слабых ММВ при сравнительно высоких температурах энтропийный фактор может играть важную роль в процессах образования молекулярных комплексов, и выводы, сделанные об их устойчивости только на основании величины  $\Delta E$  (энタルпия образования) могут, вообще говоря, оказаться неверными. Анализу термодинамической стабильности слабых молекулярных комплексов на основе теоретически определенных величин  $\Delta E$  посвящена серия работ [110—113], где вычислены значения  $\Delta G_r^0$  процессов образования Н-комплексов  $\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF} - \text{HF}$ ,  $\text{HF} - \text{HCl}$ ,  $\text{HCl} - \text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2 - \text{HF}$ ,  $\text{Si(OH)}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 100, 298,2 и 500 К.

Таким образом, современные методы квантовой химии позволяют получать сравнительно надежные данные о стабильности слабых молекулярных комплексов различных типов, в том числе образуемых летучими гидридами элементов 2-го и 3-го периодов в газовой фазе или неполярном растворителе. Однако при изучении тех же процессов комплексообразования в полярных средах, а также с участием молекул, образованных элементами нижележащих периодов, единственным источником надежной информации в настоящее время остается эксперимент.

## VI. ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДАМИ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Вопрос выбора оптимальных потенциальных функций, составляющие которых имели бы строгий физический смысл, для описания взаимодействий со специфическим вкладом, в настоящее время еще не решен. Используются различные варианты парных потенциалов: атом-атомные потенциалы и их обобщения — потенциалы узел — узел, комбинации сферически симметричной и нецентральной составляющих. Однако, видимо, наиболее последовательны модели, в которых разделяются вклады специфических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий [114]:

$$U_N = \sum_{i < j} \{\Phi_{ij} + B(ij)u(ij)\} \quad (12)$$

Здесь  $\Phi_{ij}$  — потенциальная энергия попарно-аддитивного взаимодействия молекул, характеризующая неспецифические взаимодействия (например потенциал Леннард-Джонса);  $u(ij)$  — энергия донорно-акцепторных взаимодействий;  $B(ij)$  — характеристическая функция образования связи между данными молекулами  $i$ ,  $j$ , равная единице, если между молекулами локализовано насыщаемое (специфическое) взаимодействие, и нулю в противном случае.

Используются различные способы параметризации потенциалов взаимодействия. Первый — традиционный — предполагает использование эмпирического парного потенциала, параметры которого определяют из условия минимального среднеквадратичного отклонения между рассчитанными и экспериментальными значениями некоторой характеристики. Для системы с водородными связями такой эмпирический потенциал представляет собой комбинацию леннард-джонсовского, кулоновского членов и функции Морзе, что, как полагают (см., например, работу [115]) хорошо описывает вклад от переноса заряда в общую энергию Н-связи. Известно большое количество и других, более простых по форме, эмпирических потенциалов для расчета энергии ММВ в жидкостях со слабыми водородными связями [116]. В рамках такого традиционного подхода для разбавленных растворов выделение вклада донорно-акцепторных взаимодействий использовалось в [117, 118] для расчета коэффициента распределения в растворах некоторых летучих гидридов (см. гл. III). В этом методе в параметре  $e$  потенциала Леннард-Джонса (1) выделяются составляющие, описывающие неспецифические и слабые специфические взаимодействия. В случае сероводорода оказалось [117], что вклад водородных связей в глубину потенциальной

ямы (см. табл. 2) составляет (60—70) кал/моль. Найденная для воды в [118] оценка величины неспецифической составляющей (360—430) кал/моль также согласуется с литературными данными [119].

Необходимо, однако, соблюдать осторожность при использовании таких способов параметризации. Например, расчет структуры жидкого аммиака с использованием модельного потенциала, параметры которого были получены из данных о втором вириальном коэффициенте [120] показал полное отсутствие какой-либо ассоциации в жидкости, что противоречит экспериментальным данным.

Второй способ параметризации потенциалов ММВ основан на результатах неэмпирических квантовохимических расчетов. В последние годы стало возможным сравнительно быстро определять энергию димеров в различных точках конфигурационного пространства, т. е. получать достаточно полную информацию о поверхности потенциальной энергии взаимодействующих молекул. Параметры аналитических выражений для парных потенциальных функций (обычно в виде суммы электростатического и атом-атомного вкладов) подбирают так, чтобы наилучшим образом воспроизвести рассчитанную потенциальную поверхность.

Построенный с помощью приближенного первого или более точного второго способа потенциал ММВ используют затем для статистико-термодинамического расчета структуры и характеристик чистых жидкостей и растворов с донорно-акцепторными взаимодействиями.

Перспективны с точки зрения практического применения к расчету структуры и свойств систем как с ван-дер-ваальсовыми, так и с донорно-акцепторными взаимодействиями, методы вычислительной физики: молекулярной динамики (МД) [121] и Монте-Карло (МК) [122] (см. также монографии [123, 124] и обзоры [125, 126]). Эти методы хорошо известны, поэтому мы не останавливаемся на их описании. Отметим лишь, что алгоритмы расчета [127, 128] термодинамических величин, включающих энтропийную составляющую, для систем со специфическими взаимодействиями еще, видимо, не реализованы. Для этих систем вычисляют такие величины как давление (плотность), энергия, теплопроводность, структурные характеристики.

Рассмотрим основные результаты изучения структурных и термодинамических свойств некоторых жидких гидридов элементов 2-го и 3-го периодов со слабыми специфическими взаимодействиями методами численного эксперимента с использованием строгих квантовохимических потенциалов ММВ.

*Вода.* Общеизвестно исключительно большое химическое и биологическое значение воды, что обусловливает огромный поток информации, касающейся различных свойств этой самой распространенной ассоциированной жидкости (см., например, обзоры [38, 130—132]). Весьма актуальна задача получения высокочистой воды [133] и, с другой стороны, как уже неоднократно отмечалось выше, удаление следов воды из различных неорганических и органических материалов. Именно в случае водных систем, свойства которых в значительной степени определяются сравнительно прочными межмолекулярными Н-связями, обычно используемые методы расчета коэффициента распределения [5—7] и растворимости [134] не дают желаемых результатов.

В пионерской работе Клементи и сотр. [135] в почти хартии-фоковском базисе было рассчитано 216 различных геометрий димера  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , соответствующих четырем типам конфигураций. Результаты были аппроксимированы довольно громоздким выражением, состоящим из суммы 16 парных вкладов, девять из которых описывают электростатическое взаимодействие между атомами водорода и неподеленными электронными парами атомов кислорода, а остальные — притяжение и отталкивание между атомами кислорода и водорода, обусловленные силами неэлектростатической природы. Найденный таким образом потенциал был использован для расчета структуры жидкой воды в изохорноизотермическом ансамбле (NVT-ансамбль).

Термодинамические функции жидкой воды (табл. 6) хорошо согласуются с экспериментом. Используя потенциал Клементи, авторы работы [129] рассчитали термодинамику жидкой воды в изобарно-изотермическом ансамбле (NPT-ансамбль, см. табл. 6), получив хорошее согласие с результатами работы [135].

Потенциал Клементи [75, 135, 136, 141], полученный на основе строгих неэмпирических расчетов с учетом КВ, остается наилучшим для теоретического определения структуры и свойств жидкой воды, хотя позднее был предложен и ряд других потенциалов, расчеты с помощью которых обладают достаточной точностью [137—140].

С другой стороны, рядом авторов исследовалась возможность применения минимального и ограниченного базисов для построения потенциалов ММВ ассоциированных жидкостей. Наиболее плодотворно такой подход реализуется Джоргенсеном в работах [141—145]. Потенциальная поверхность димера воды в работе [142] рассчитывалась в минимальном базисе STO-3G (291 конфигурация) и аппроксимировалась 12—6—3 потенциалом:

$$U = \sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\mu, v} \left( \frac{b_{mn}}{r_{\mu v}^3} + \frac{c_{mn}}{r_{\mu v}^6} + \frac{d_{mn}}{r_{\mu v}^{12}} \right) \quad (13)$$

Первое слагаемое учитывает электростатическое дальнодействующее взаимодействие между четырьмя точечными зарядами, причем суммирование ведется по всем парам зарядов, принадлежащих  $N$  мономерным молекулам. Вторая сумма строится для всех пар атомов  $\mu, v$  типа  $m$  (атом О) и  $n$  (атом Н). Моделирование жидкой воды методом МК с использованием потенциала (13) было проведено в работе [143]. Как видно из данных табл. 6, значения термодинамических функций воды, полученные Джоргенсеном в результате значительно менее трудоемких расчетов, также хорошо согласуются с экспериментом и с данными Клементи.

**Фтористый водород.** Для моделирования жидкого HF методом МК [144, 145] также использован потенциал вида (13). Потенциальную поверхность димера (HF)<sub>2</sub> находили в базисе 6-31G для 250 конфигураций [144] и в минимальном базисе STO-3G для 285 конфигураций. На основании анализа рассчитанных атом-атомных функций распределения показано, что жидкий фтористый водород состоит из длинных, сильно изогнутых цепочек молекул (для твердой и газовой фазы, напротив, характерны линейные цепи).

Исследование структуры и свойств жидкого HF методом МД было предпринято авторами работ [146, 147]. Для построения потенциала они воспользовались расчетами потенциальной поверхности димера (HF)<sub>2</sub> в почти хартри-фоковском базисе [148]. Они вычислили радиальные функции распределения  $g_{FF}$ ,  $g_{HH}$  и  $g_{FH}$ , некоторые неравновесные и равновесные свойства жидкого HF (см. табл. 6).

Основные выводы о структуре жидкого фтористого водорода, полученные в этих работах, совпадают с выводами Джоргенсена [145], однако первый пик функции  $g_{FF}$  в [147] оказался расщепленным на два, а второй и третий пики всех радиальных функций — сильно размытыми, что плохо согласуется с довольно высокой структурной упорядоченностью жидкого HF за пределами первой координационной сферы. Возможно, что эти аномалии связаны с пренебрежением многочастичным взаимодействием, вклад которого достигает 10% общей энергии. Потенциал межмолекулярного взаимодействия HF—HF получен также в работе [149].

**Хлористый водород.** Как следует из изложенного выше, способность молекулы HCl образовывать межмолекулярные Н-связи выражена слабее, чем у воды и фтористого водорода. Машинному моделированию жидкого хлористого водорода на основе квантовохимических потенциалов посвящены работы [150—154]. Авторы в работах [150, 151] использовали для изучения жидкого HCl методом МД несколько потенциалов,

Таблица 6

## Термодинамические функции жидких гидридов по данным машинного эксперимента с использованием неэмпирических потенциалов

Гидрид	Метод расчета, ансамбль	Базис	<i>N</i>	<i>T</i> , К	<i>E</i>	<i>C</i>	$\Delta E_{\text{исп}}$	Эксперимент			
								<i>E<sub>v</sub></i>	<i>C<sub>v</sub></i>	<i>C<sub>p</sub></i>	<i>E<sub>исп</sub></i>
$\text{H}_2\text{O}$	МК, (NVT) [75]	CCP KB	343	298	$-6,8 \pm 0,2$	$13,5 \pm 2$	—	—8,1	17,9	18,1	—
	МК, (NPT) <sup>r</sup> [129]	CCP KB	100	298	$-7,1 \pm 0,3$	$20,6 \pm 7$	—				
	МК, (NVT) [143]	STO-3G	125	298	—6,6	12,7	—				
HF	МК, (NVT) [144, 145]	STO-3G	108	273	—4,33	17,1	5,46	≤17	—	—	6,7
	6-31G	108	273	—5,62	11,8	6,85	—				
	МД, (NPT) [146—147]	CCP	216	278	—3,97	14,3	5,2				
HCl	МД, (NVT) [150]	4-31G	216	296	—2,28	—	—2,48	7,3	—	—	—
	МД, (NVT) [154]	CCP-KB	216	304	—2,33	8,4					
$\text{NH}_3$	МК, (NVT) [156]	STO-3G	128	239,7	—3,05	13,3	4,88	—3,75	12,7	—	5,58
	МД, (NVT) [157]	CCP	108	269,6	—5,2	—	—				

Обозначения: *E* — внутренняя энергия, ккал/моль (*E<sub>v</sub>* в NVT- и *E<sub>p</sub>* в NPT-ансамбле); *C* — теплоемкость, ккал/моль·град (*C<sub>v</sub>* в NVT- и *C<sub>p</sub>* в NPT-ансамбле); *N* — число частиц,

которые аппроксимировали потенциальную поверхность димера  $(\text{HCl})_2$ , рассчитанную в базисе 4-31G. Наилучшего согласия с экспериментом (табл. 6) удалось достичь в случае потенциала из работ [146, 147]. Согласно этим данным, хлористый водород представляет собой слабо ассоциированную жидкость, образование цепочек молекул в которой выражено в меньшей степени, чем для HF.

Авторы работы [154] в основу моделирования жидкого HCl методом МД положили парный потенциал, полученный на основе расчета ММВ в димере в расширенном базисе. Были вычислены второй вириальный коэффициент для газообразного HCl, атом-атомные радиальные функции жидкого хлористого водорода и некоторые его термодинамические функции (табл. 6). Следует отметить хорошее совпадение экспериментального и вычисленного значений теплоемкости жидкого HCl. В предварительном сообщении [155] для описания хлористого водорода предложен потенциал, включающий леннард-джонсовскую, дипольную и квадрупольную составляющие, а также поляризационные слагаемые. В результате получено хорошее описание структуры димеров в газовой фазе, структур жидкости и твердого тела.

**Аммиак.** Судя по приведенным в табл. 5 значениям энергии димеризации различных гидридов, аммиак по своей склонности образовывать Н-связанные димеры занимает промежуточное положение между водой и хлористым водородом. Расчет потенциальной поверхности димера  $(\text{NH}_3)_2$  в [156] проводился в базисе STO-3G (250 конфигураций). Результаты описывались 12—6—3—1 потенциалом (13), который использовался в дальнейшем для моделирования жидкости методом МК. Однако полученные таким образом структурные и термодинамические данные недостаточно хорошо согласовывались с экспериментальными (см. табл. 6). С использованием модифицированного потенциала (13) согласие заметно улучшилось.

В работе [157] некоторые свойства жидкого  $\text{NH}_3$  определялись методом МД. Потенциальную поверхность димера рассчитывали в почти хартри-фоковском базисе без учета энергии корреляции (61 конфигурация). Хотя найденные термодинамические функции жидкого  $\text{NH}_3$  удовлетворительно согласовались с экспериментальными (табл. 6), ни один из трех использованных в работе [157] потенциалов не позволил вычислить с удовлетворительной точностью одновременно и термодинамические функции из табл. 6 и второй вириальный коэффициент. Данные по структуре жидкого аммиака, полученные в работах [156—158], хорошо согласуются между собой и указывают на слабо выраженную (по сравнению с HF и  $\text{H}_2\text{O}$ ) ассоциацию в жидкой фазе.

Перечисленными системами практически ограничивается в настоящее время использование квантовохимических потенциалов для моделирования чистых ассоциированных неорганических жидкостей.

**Разбавленные растворы.** Для широкого круга прикладных задач, в том числе и для вычисления коэффициента распределения, необходимо иметь структурную и термодинамическую информацию о растворах ассоциированных жидкостей, включая разбавленные. Для этого необходимо проведение неэмпирического расчета потенциальной поверхности гетеродимера основное вещество — примесь. Известно сравнительно небольшое число работ, посвященных этому вопросу.

В некоторых из них рассматриваются водные растворы несложных органических молекул, что объясняется большим интересом к гидрофобному эффекту [159]. В качестве примера приведем результаты для системы вода — метан [129]. Потенциальную поверхность этого гетеродимера рассчитывали в базисе 4-31G для 28 конфигураций. Парный потенциал ММВ учитывал взаимодействие между ядрами и взаимодействие между неподеленной электронной парой атома кислорода и атомами водорода в молекуле метана. В качестве потенциала димера вода — вода был взят потенциал Клементи. Методом МК в ансамбле NPT (число частиц 64,  $T=298\text{ K}$ , базис 4-31G) определена парциальная мольная величина внутренней энергии, равная  $(-11 \pm 15)$  ккал/моль. Боль-

шая ошибка при ее вычислении обуславливается тем, что она представляет разность двух больших величин энергии раствора и индивидуальных компонентов.

Систему  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$  изучали также в работах [160, 161] в ансамбле NVT, где потенциальную поверхность рассчитывали в базисе 6-31G для 225 конфигураций. В литературе имеются также данные о квантовохимических потенциалах для систем вода — этан [162], вода — бензол [163] и некоторых других.

Рассмотренные в этой главе результаты демонстрируют плодотворность подхода к изучению структуры и свойств жидкостей, которые характеризуются более или менее сильными специфическими взаимодействиями между молекулами, на основе машинного моделирования с использованием неэмпирических квантовохимических потенциалов. Имеются две принципиальные трудности на пути реализации этого подхода. Первая заключается в том, что в основу всех расчетов заложена гипотеза о парной аддитивности ММВ. Очевидно, что такое предположение не вполне корректно, особенно для систем с довольно сильными донорно-акцепторными связями. Указания на это можно найти в работах [141, 164—166], где отмечается, в частности, что поправка на трехчастичное взаимодействие молекул воды может быть сравнима по величине с энергией корреляции. С другой стороны, авторы работ [167, 168] полагают, что наблюдаемая в системах с H-связью  $\text{H}_2\text{S}-(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{CH}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_3)_3$  неаддитивность не играет существенной роли при расчете структуры ассоциированных жидкостей. В определенной степени выход из этого положения заключается в использовании при параметризации потенциала данных о свойствах конденсированных систем. Это позволяет эффективным образом учесть роль неаддитивных взаимодействий [169].

Другая трудность на пути получения аналитических выражений для потенциалов из неэмпирических расчетов — зависимость результатов последних от выбранного базиса. Как уже упоминалось, наиболее надежные по точности результаты получаются при расчетах в почти харти-фоковских базисах с полным учетом электронной корреляции. Однако подобные методики трудоемки и дороги, поэтому их реализация возможна пока только при решении принципиально важных вопросов. Если же принять во внимание, что тенденций к снижению скорости роста производительности ЭВМ не наблюдается [170—171], то несмотря на отмеченные выше трудности, можно полагать, что дальнейшие успехи в области расчета различных параметров, характеризующих эффективность глубокой очистки ассоциированных жидкостей, будут так или иначе связаны с рассмотренными в этом разделе подходами, основывающимися на методах квантовой химии и численного эксперимента.

## VII. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Рассмотренные в главах II—VI данные относятся к образованию слабых молекулярных комплексов летучими неорганическими гидридами элементов IVa—VIIa групп. Как было показано, уже в этом случае можно ожидать существенных отклонений от закономерностей, известных в теории глубокой очистки, построенной на учете только неспецифических ММВ.

Вместе с тем, для процессов разделения и очистки разнообразных соединений уже давно используются вещества-комплексообразователи, образующие либо с примесями, либо с основным веществом прочные молекулярные комплексы с энергией несколько десятков ккал/моль. Данные методы, основанные на значительном отличии в комплексообразующей способности компонентов, являются разновидностью химических методов очистки веществ [2, 4].

Коэффициент разделения в химических методах очистки, основанных на образовании молекулярных комплексов, пропорционален отношению констант равновесия процессов комплексообразования с участием ос-

**новного вещества и с участием примеси, и тем выше, чем больше различие в комплексообразующей способности примеси и основного вещества по отношению к реагенту-комплексообразователю [2].**

Примеры использования способности некоторых гидридов элементов IIIa, Va и VIIa групп образовывать прочные ЭДА-комплексы с различными кислотами и основаниями Льюиса в процессах глубокой очистки можно найти, например, в [9—11].

Новый интерес к химическим методам очистки стимулируется также и работами по получению материалов для волоконных световодов, когда возникает необходимость освобождения от какой-либо одной примеси, приводящей к поглощению электромагнитного излучения в том интервале спектра, где фундаментальные механизмы поглощения дают минимальный вклад. Для успешной реализации на практике этих методов необходимо детальное предварительное изучение (теоретическое и экспериментальное) процессов образования молекулярных комплексов в каждом конкретном случае. Подобные исследования необходимы и для разработки новых методов реакционной газовой хроматографии, успешно применяемой для анализа веществ особой чистоты [172].

### VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в обзоре материал позволяет наметить несколько важных задач в области получения высокочистых веществ, решение которых связано в той или иной степени с проблемой молекулярных комплексов. Во-первых, определение состояния примесей в веществах — объектах глубокой очистки. Во-вторых, это теоретическое и экспериментальное определение параметров, характеризующих эффективность глубокой очистки. В-третьих, разработка методов глубокой очистки и анализа с использованием эффективных комплексообразователей.

Полная информация о состоянии и поведении примесей в очищаемом веществе позволила бы осуществлять целенаправленный и обоснованный выбор метода очистки. Для этого необходимо экспериментальное и теоретическое изучение возможностей образования молекулярных комплексов как в модельных (при соизмеримой концентрации компонентов или при небольшом избытке одного из них), так и в реальных условиях (разбавленные растворы).

Высокие требования предъявляются к экспериментальным методам изучения молекулярных комплексов, особенно в области микроконцентраций одного из компонентов. Желательно обращаться к тем из них, которые одновременно дают информацию и о количественном содержании примесей, и об их молекулярном состоянии (например ИК-спектроскопия). В некоторых случаях полезные сведения о состоянии примесей могут дать квантовохимические расчеты, как полуэмпирические, так и неэмпирические. Их роль трудно переоценить при исследовании структуры и свойств молекулярных жидкостей со слабыми специфическими взаимодействиями. Численные данные, получаемые с помощью этих методов, необходимы для предсказания на количественном уровне эффективности двухфазных методов очистки в подобных системах. Достаточно хорошая отработанность и универсальность многих современных методов квантовой химии делает описанные в главах V и VI подходы доступными для решения практических задач, в том числе в области глубокой очистки.

Выяснение химической формы примесей в растворе очищаемого вещества имеет важное значение и с точки зрения воздействия на системы с близким к единице коэффициентом распределения примеси с помощью добавок веществ-комплексообразователей. Избирательное комплексообразование должно, вероятно, шире использоваться и в газохроматографическом анализе веществ особой чистоты.

Роль молекулярных комплексов в процессах получения высокочистых веществ рассмотрена в настоящем обзоре на примере летучих неорганических гидридов элементов IIIa — VIIa групп 2-го и 3-го периода.

дов — важных соединений с точки зрения получения элементов особой чистоты и структур на их основе. Однако из литературных данных следует, что различные по силе межмолекулярные взаимодействия в гидридах (особенно в жидкой фазе) за небольшим исключением (гидриды бора, вода, аммиак, галогеноводороды) изучены пока явно недостаточно. Еще меньше данных имеется о гидридах элементов четвертого — шестого периодов тех же групп. По мере повышения требований к чистоте летучих неорганических гидридов учет влияния образования молекулярных комплексов на эффективность глубокой очистки будет становиться все более необходимым. Последнее тем более справедливо при осуществлении глубокой очистки неорганических хлоридов и металлогорганических соединений — веществ, склонность молекул которых к образованию молекулярных комплексов, как известно, значительно выше, чем у большинства рассмотренных в обзоре гидридов. Поэтому работы, как теоретические, так и экспериментальные, по детальному изучению ММВ в подобных системах представляются весьма актуальными. Получаемые при этом сведения несомненно расширят и наши представления о природе межмолекулярных взаимодействий в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Девятых Г. Г. Вестн. АН СССР, 1982, с. 25.
2. Девятых Г. Г., Елиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981.
3. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
4. Степин Б. Д. В кн.: Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969, с. 415.
5. Девятых Г. Г., Широбоков М. Я., Степанов В. М., Яньков С. В. В сб.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты./Под ред. Девятых Г. Г. М.: Наука, 1976, с. 5.
6. Степанов В. М., Яньков С. В., Сенников П. Г. В сб.: Получение и анализ веществ особой чистоты/Под ред. Девятых Г. Г. М.: Наука, 1978, с. 73.
7. Степанов В. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982.
8. Ratajczak H., Orwille-Thomas W. J. In: Molecular Interactions, v. 1/Ed. by Ratajczak H., Orwille-Thomas W. J. London: Wiley, 1981, p. 1.
9. Курдюмов Г. М. В кн.: Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969, с. 415.
10. Ягодин Г. А., Очkin А. В. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 29, с. 547.
11. Жицач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.
12. Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974.
13. Шахаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976.
14. Molecular Complexes/Ed. by Foster R., London: Elek Science Publ., v. 1, 1973; v. 2, 1975.
15. Molecular Association/Ed. by Foster R. N. Y.: Acad. Press, v. 1, 1975; v. 2, 1979.
16. Molecular Interactions/Ed. by Ratajczak H., Orwille-Thomas W. J. London: Wiley, v. 1, 1980; v. 2, 1981; v. 3 1982; v. 4, 1984.
17. Терентьев В. А. Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов: Изд. Сарат. ун-та, 1981.
18. The Hydrogen Bond/Ed. by Schuster R., Zundel G., Sandorfy C. Amsterdam: North-Holland, 1976.
19. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Пюльмана Б. М. М.: Мир, 1981.
20. Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д. М.: Наука, 1981.
21. Бэкингем Э. В сб.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Пюльмана Б. М. М.: Мир, 1981, с. 9.
22. Девятых Г. Г., Степанов В. М., Широбоков М. Я., Яньков С. В. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2435.
23. Гурвич Л. В., Карапенцев Г. В., Кондратьев В. А., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. И., Ходяев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электропу. М.: Наука, 1974.
24. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982.
25. Наумова Т. Н. В кн.: Материалы Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1967, с. 67.
26. Девятых Г. Г., Степанов В. М., Широбоков М. Я., Яньков С. В. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1716.

27. Яньков С. В., Степанов В. М. Там же, 1977, т. 51, с. 1722.
28. Яньков С. В. В сб.: Материалы V Всесоюз. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты/Под ред. Девятых Г. Г. М.: Наука, 1976, с. 4.
29. Дементь Т. Б., Ефремов В. А., Фетисов Ю. М. Химические реагенты и особо чистые вещества. Труды ИРЕА, вып. 39. М.: 1977, с. 78.
30. Нисельсон Л. В., Вигдорович В. Н., Серяков Г. В. Журн. физ. химии, 1962, т. 36, с. 697.
31. Chandler D., Pratt L. R. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2925.
32. Якуб Е. С. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, вып. 5. М.: Изд. ИВТ АН СССР, 1983, с. 38.
33. Сенников П. Г., Егорочкин А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 561.
34. Jander J., Türk G. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 894.
35. Фини А., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бентли Ф. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М.: Мир, 1973.
36. Перелыгин И. С. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 29, с. 504.
37. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
38. Water: A Comprehensive Treatise/Ed. by Franks F. N. Y.: Plenum Press, v. 1, 1972; v. 2, 1973.
39. Каракин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
40. Погорелый В. И. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 602.
41. Barnes A. J. In: Molecular Interactions, v. 1/Ed. by Ratajczak H., Orwille-Thomas W. J. London: Wiley, 1981, p. 273.
42. Эпштейн Л. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1600.
43. Крайдок С., Хинклиф А. Матричная изоляция. М.: Мир, 1978.
44. Matrix Isolation Spectroscopy/Ed. by Barnes A. J., Orwille-Thomas W. J., Müller A. Dordrecht: D. Reidl. Publ., 1981.
45. Barnes A. J. J. Molec. Structure, 1983, v. 100, p. 259.
46. Ault B. S., Steinbeck E., Pimentel G. C. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 615.
47. Картников Г. С., Ефремов В. А., Ефремов А. А. Труды по химии и химической технологии (Горький), 1973, с. 97.
48. Orwille-Thomas W. J., Ratajczak H. Croat. Chem. Acta, 1982, v. 55, p. 191.
49. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 36, p. 375.
50. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4065.
51. Ayers G. P., Pullin A. D. E. Spectrochim. Acta, 1976, v. 32A, p. 1622, 1641, 1689, 1695.
52. Mann B., Neikes T., Schmidt E., Luck W. A. P. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, B. 78, S. 1236.
53. Tursi A. J., Nixon E. R. J. Chem. Phys., 1970, p. 1521.
54. Nelander B. Ibid., 1978, v. 69, p. 3870.
55. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. Chem. Scripta, 1975, v. 7, p. 11.
56. Nelander B., Nord L. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 4375.
57. Tang S.-Y., Brown C. W. J. Raman Spectr., 1974, v. 2, p. 209.
58. Pimentel G. C., Bulanin M. O., Van Thiel M. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 500.
59. Fredin L., Nelander B. Chem. Phys., 1976, v. 15, p. 473.
60. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. Chem. Phys., 1976, v. 12, p. 153.
61. Барри Ф. М., Тохадзе К. Г. В сб.: Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д. М.: Наука, 1981, с. 156.
62. Kimmelfeld Y. M. In: Molecular Interactions, v. 3/Ed. by Ratajczak, Orwille-Thomas W. J. London: Wiley, 1982, p. 116.
63. Барри Ф. М., Тохадзе К. Г. Оптика и спектроскопия, 1981, т. 51, с. 130.
64. Мурадов Г., Тохадзе К. Г. В сб.: Молекулярная спектроскопия (Ленинград), 1983, с. 199.
65. Legon A. C. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2065.
66. Schuster R. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 532.
67. Крупнов А. Ф. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, с. 732.
68. Baiocchi F. A., Dixon T. A., Klempener W. J. Phys. Chem., 1982, v. 77, p. 1632.
69. Purnell J. H. In: Gas Chromatography/Ed. by Littlewood A. London: Butterworths, 1977, p. 3.
70. Laub R. J., Wellington C. A. In: Molecular Association, v. 2/Ed. by Foster R. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 242.
71. Чурбанов М. Ф., Балабанов В. В., Зуева М. В., Малыгина Л. С., Николаев Л. И., Улеватый Б. Е. В сб.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты/Под ред. Девятых Г. Г. М.: Наука, с. 78.
72. Schaad L. J. In: Hydrogen Bonding/Ed. by Joester M. D., Schaad L. J. N. Y.: Marcel Dekker, 1979, ch. 2.
73. Kollman P. A. In: Modern Theoretical Chemistry, v. 4/Ed. by Schaefer H. E. N. Y.: Plenum Press, 1978, p. 109.
74. Зубков В. А., Колегов Б. И., Берштейн Т. М. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1057.
75. Matsuoaka O., Clementi E., Yoshimine M. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1351.
76. Lathan W. A., Pack J. R., Morokuma K. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6624.
77. Hobza P., Zahradník R. Int. J. Quant. Chem., 1983, v. 23, p. 325.
78. Diercksen G. H. F., Kraemer W. P., Ross B. O. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 36, p. 249.

79. Полуэмпирические расчеты электронной структуры, т. 1, 2/Под ред. Сигала Дж. М.: Мир, 1980.
80. Rao C. N. R., Sudhindra B. S., Ratjczak H., Orwille-Thomas W. J. In: Molecular Interactions, v. 1/Ed. by Ratjczak H., Orwille-Thomas W. J. London: Wiley, 1980, p. 3.
81. Mohammad S. M., Hopfinger A. J. Int. J. Quant. Chem., 1982, v. 22, p. 1189.
82. Бурштейн К. Я., Йсаев А. Н. Журн. структ. химии, 1984, т. 25, с. 25.
83. Janoschek R., Sax A., Halevi E. A. Isr. J. Chem., 1983, v. 23, p. 58.
84. Power D., Brint P., Spalding T. J. Molec. Structure, 1984, v. 106, Suppl. Theochem, v. 17, p. 81.
85. Topp W. C., Allen L. C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5291.
86. Kollman P., McKelvey J., Johansson J., Rothenberg S. Ibid., 1975, v. 97, p. 955.
87. Umeyama U., Morokuma K. Ibid., 1977, v. 99, p. 1316.
88. Lowder J. E. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1970, v. 10, p. 1085.
89. Goldfinger P., Verhaegen G. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1467.
90. Harries J. E., Burroughs W. J., Gebbie H. A. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1969, v. 9, p. 799.
91. Bolander J. K. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4402.
92. Lowder J. E., Kennedy L. A., Sulzman K. G. P., Penner S. S. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1970, v. 10, p. 17.
93. Frank E. V., Meyer F. Z. Elektrochem., 1959, B. 63, S. 577.
94. Hinchliffe A. Adv. Mol. Relax. Interact. Processes, 1982, v. 22, p. 99.
95. Sapse A. M. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 5733.
96. Sapse A. M., Howell J. M. Ibid., 1983, v. 78, p. 5738.
97. Kollman P. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4875.
98. Hinchliffe A. Adv. Mol. Relax. Interact. Processes, 1981, v. 21, p. 151.
99. Benzel M. A., Dykstra C. E. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 4052.
100. Friedlander M. E., Howell J. M., Sapse A. M. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 100.
101. Kulkarni G. V., Rao C. M. R. J. Molec. Structure, 1983, v. 100, p. 531.
102. Diercksen G. H. F., Kramer W. P., Roos B. O. Theoret. Chim. Acta, 1975, v. 36, p. 249.
103. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5627.
104. Барановский В. И., Сизова О. В., Третьяк В. М. Журн. общей химии, 1984, т. 54, с. 507.
105. Новоселов И. П., Бандура А. В. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 29, с. 504.
106. Bentley J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2754.
107. Trenary M., Schaefer III H. F., Kollman P. A. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4047.
108. Kurtz H. A., Jordan K. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1177.
109. Trenary M., Schaefer III H. F., Kollman P. A. Ibid., 1977, v. 99, p. 3885.
110. Hobza P., Zahradník R. In: Van der Waals Systems. Berlin: Akademie Verlag, 1981, p. 53.
111. Hobza P., Zahradník R. Int. J. Quant. Chem., 1983, v. 23, p. 325.
112. Hobza P., Zahradník R. Top. Curr. Chem., 1980, v. 93, p. 53.
113. Szczesniak M. M., Hobza P. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2608.
114. Якуб Е. С. Журн. структ. химии, 1983, т. 24, с. 42.
115. Taylor R. J. Molec. Structure, 1981, v. 71, p. 311.
116. Marchese F. T., Mehrota P. K., Beveridge D. L. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1.
117. Долгов С. А., Снопатин Г. Е., Яньков С. В. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 2736.
118. Долгов С. А., Снопатин Г. Е., Яньков С. В. Там же, 1984, т. 58, с. 2741.
119. Shing K. S., Gubbins K. E. Mol. Phys., 1982, v. 46, p. 1109.
120. Duquette G., Ellis T. H., Scoles G., Watts R. O., Klein M. L. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2544.
121. Alder B. J., Wainwright T. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1209.
122. Metropoulos N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. Ibid., 1953, v. 21, p. 1087.
123. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филипов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
124. Методы Монте-Карло в статистической физике/Под ред. Бенедера К. М. М.: Мир, 1982.
125. Лагарков А. Н., Сергеев В. М. Успехи физ. науц, 1978, т. 125, с. 409.
126. Симкин Б. Я., Шейкерт И. И. В сб.: Физическая химия Современные проблемы/Под ред. Колотыркина Я. М. М.: Химия, 1983, с. 148.
127. Adams D. G. Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 1241.
128. Pratt L. R., Chandler D. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3683.
129. Owicki J. C., Sheraga H. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 741.
130. Structure of Water and Aqueous Solutions/Ed. by Luck W. A. P. Weinheim: Verlag Chemie, 1979.
131. Beveridge D. L., Mezei M., Mehrota P. K., Marchese F. T., Ravi-Shanker G., Vasu T., Swaminathan S. In: Mol-Based Study Fluids. Symp. 122-nd Meet. Amer. Chem. Soc. (New York, 1981), Washington, 1983, p. 297.
132. Наберухин Ю. Е. Журн. структ. химии, 1984, т. 25, с. 60.
133. Блюм Г. З., Гойрак А. И., Виноградов Г. Г. В сб.: Получение веществ для волоконной оптики/Под ред. Зорина А. Д. Горький: Изд. ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1980, с. 117.

134. Девятых Г. Г., Снопатин Г. Е., Чурбанов М. Ф. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 1707.
135. Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p: 1325.
136. Lie J. C., Clementi E. Ibid., 1975, v. 62, p. 2195.
137. Smith P. H., Derissen J. L., Van Duijveldt F. B. Mol. Phys., 1979, v. 37, p. 501.
138. Hinchliffe A., Bounds D. G., Klein M. L., Righini R. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1211.
139. Berns R. M., van der Avoird. Ibid., 1980, v. 72, p. 6107.
140. Jönsson B., Karlström G., Romano S. Ibid., 1981, v. 74, p. 2896.
141. Clementi E., Habitz P. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2815.
142. Jorgensen W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2815.
143. Jorgensen W. J. Ibid., 1979, v. 101, p. 2016.
144. Jorgensen W. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 7824.
145. Jorgensen W. J. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 5888.
146. Klein M. L., McDonald R., O'Shea S. F. Ibid., 1978, v. 69, p. 63.
147. Klein M. L., McDonald J. R. Ibid., 1979, v. 71, p. 298.
148. Yarkony D. R., McDonald J. R., O'Neil S. V., Schaefer III H. F., Baskin C. P., Bender C. F. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 855.
149. Brobjer J. T., Murrell J. N. Ibid., 1983, v. 50, p. 885.
150. McDonald J. R., O'Shea S. F., Bounds D. G., Klein M. L. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 5710.
151. Klein M. L., McDonald J. R. Mol. Phys., 1981, v. 42, p. 243.
152. Murad S., Gubbins K. E., Powles J. G. Ibid., 1980, v. 40, p. 179.
153. Powles J. G., McGrath E., Gubbins K. E. Ibid., 1980, v. 40, p. 179.
154. Votava C., Allnichs R., Geiger A. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 6841.
155. Murad S. Mol. Phys., 1984, v. 51, p. 525.
156. Jorgensen W. L., Ibrahim M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3309.
157. Hinchliffe A., Bounds D. G., Klein M. L., McDonald J. R., Righini R. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1211.
158. Impey R. W., Klein M. L. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 104, p. 579.
159. Ravishanker G., Mezei M., Beveridge D. L. Faraday Symp. Chem. Ser., 1982, v. 17, p. 79.
160. Harrison S. W., Swaminathan S., Beveridge D. L., Ditchfield R. Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 14, p. 319.
161. Swaminathan S., Harrison S. W., Beveridge D. L. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5705.
162. Jaroszkiewicz G. A. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 108, p. 443.
163. Karlström G., Linse P., Wallqvist A., Jonnson B. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3777.
164. Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W. Theoret. Chim. Acta, 1980, v. 55, p. 257.
165. Curtiss L. A. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1144.
166. Del Bene J., Pople J. A. Ibid., 1970, v. 52, p. 4858.
167. Novaro O., Castillo S., Kolos W., Less A. Int. J. Quant. Chem., 1981, v. 14, p. 637.
168. Novaro O., Less A., Galvan M., de Conde G. Theoret. Chim. Acta, 1983, v. 64, p. 65.
169. Cournoyer M. E., Jorgensen W. J. Mol. Phys., 1984, v. 51, p. 119.
170. Clementi E. Computational Aspects for Large Chemical Systems. In: Lectures Note in Chemistry. Springer: Berlin, 1980.
171. Супер-ЭВМ: воздействие на развитие науки и техники. Тематический выпуск ТИИЭР, 1984, т. 72, № 1.
172. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М.: Наука, 1966.

Институт химии АН СССР, Горький